

PCT/JP03/07735

玉 許 **JAPAN PATENT** OFFICE

18.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年 6月18日 REC'D 0 8 AUG 2003

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-177544

[ST. 10/C]:

[JP2002-177544]

出 願 人

TDK株式会社

Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF

PRIORITY DOCUMENT

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 7月25日





BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-04038

【提出日】 平成14年 6月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケ

イ株式会社内

【氏名】 小林 正明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー

イ株式会社内・

【氏名】 富樫 正明

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078031

【氏名又は名称】 大石 皓一

【選任した代理人】

【識別番号】 100115738

【氏名又は名称】 鷲頭 光宏

【選任した代理人】

【識別番号】 501481791

【氏名又は名称】 緒方 和文

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074148

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】

明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された箔状の弁金 属基体に、少なくとも、絶縁性酸化皮膜、固体高分子電解質層および導電体層が 、順次、形成された固体電解コンデンサ素子であって、

表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された前記箔状の弁金属基体の少なく とも一端部側に、陽極リード電極および陰極リード電極からなる少なくとも1組 のリード電極対が設けられ、

表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された前記箔状の弁金属基体の前記少 なくとも一端部に、表面が粗面化されていない箔状の弁金属基体の一端部が、弁 金属間が電気的に接続されるように、接合され、

表面が粗面化されていない前記箔状の弁金属基体それぞれの他端部に、第1の導 電性金属基体の一端部が、金属間が電気的に接続されるように、接合されて、前 記陽極リード電極が構成された、固体電解コンデンサ素子を少なくとも1つ備え

表面が粗面化され、絶縁性酸化被膜が形成された前記箔状の弁金属基体に形成さ れた前記導電体層の一方の面に接続された第2の導電性金属基体の一部が、前記 各陽極リード電極と並行に引き出されて、前記陰極リード電極が構成されたこと を特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項2】

前記表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された前記箔状の弁金属基体の 対向する2つの端部それぞれに、少なくとも1組の前記リード電極対が設けられ たことを特徴とする請求項1に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項3】

前記表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された前記箔状の弁金属基体の 四方の端部それぞれに、少なくとも1組の前記リード電極対が設けられたことを 特徴とする請求項1に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項4】



複数の隣接する前記陽極リード電極および前記陰極リード電極が交互に配置されるように、複数組の前記リード電極対が設けられたことを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項5】

2つ以上の前記固体電解コンデンサ素子が、前記陽極リード電極および前記陰極リード電極が同じ向きに揃えられて積層されたことを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項6】

表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された箔状の弁金属基体に、少なく とも、絶縁性酸化皮膜、固体高分子電解質層および導電体層が、順次、形成され た固体電解コンデンサ素子を含む固体電解コンデンサの製造方法であって、

表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された前記箔状の弁金属基体の少なくとも一端部に、表面が粗面化されていない箔状の弁金属基体の一端部を、弁金属間が電気的に接続されるように、接合して、電極体を作製する工程と、

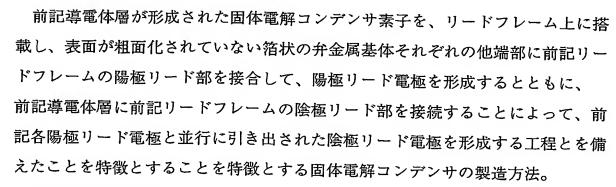
表面が粗面化されていない前記箔状の弁金属基体の一部が陽極酸化されないようにマスクする工程と、

前記電極体を、表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された前記箔状の弁金属基体全体と、前記マスクされている表面が粗面化されていない前記箔状の弁金属基体全体と、前記マスクされておらず表面が粗面化されていない前記箔状の弁金属基体の一部が化成溶液に浸されるように、前記化成溶液に浸し、表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された前記箔状の弁金属基体と表面が粗面化されていない前記箔状の弁金属基体とに、電圧を印加して、陽極酸化処理を施し、表面が粗面化された前記弁金属基体の少なくともエッジ部分に、絶縁性酸化皮膜を形成する工程と、

陽極酸化処理が施された表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された前記 箔状の弁金属基体の全表面上に、固体高分子電解質層を形成する工程と、

前記固体高分子電解質層上に、導電性ペーストを塗布し、乾燥して、導電体層 を形成する工程と、

表面が粗面化されていない前記箔状の弁金属基体のマスクを除去する工程と、



【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解コンデンサおよびその製造方法に関するものであり、さらに詳細には、表面が粗面化された箔状の弁金属基体に、絶縁性酸化皮膜、固体高分子電解質層および導電体層が、順次、形成された固体電解コンデンサであって、インピーダンスを低減することができ、また静電容量が大きくすることが可能な固体電解コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

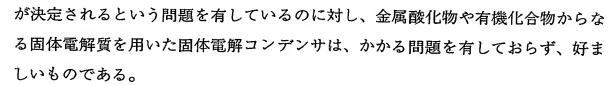
電解コンデンサは、絶縁性酸化皮膜形成能力を有するアルミニウム、チタン、 真鍮、ニッケル、タンタルなどの金属、いわゆる弁金属を陽極に用い、この弁金 属の表面を陽極酸化して、絶縁性酸化皮膜を形成した後、実質的に陰極として機 能する電解質層を形成し、さらに、グラファイトや銀などの導電層を陰極として 設けることによって、形成されている。

[0003]

たとえば、アルミニウム電解コンデンサは、エッチング処理によって、比表面 積を増大させた多孔質アルミニウム箔を陽極とし、この陽極表面に形成した酸化 アルミニウム層と陰極箔との間に、電解液を含浸させた隔離紙を設けて、構成されている。

[0004]

一般に、絶縁性酸化皮膜と陰極との間の電解質層に、電解液を利用する電解コンデンサは、シーリング部分からの液漏れや、電解液の蒸発によって、その寿命



[0005]

固体電解コンデンサに用いられる金属酸化物からなる代表的な固体電解質としては、二酸化マンガンが挙げられ、一方、固体電解コンデンサに用いられる有機化合物からなる固体電解質としては、たとえば、特開昭52-79255号公報や特開昭58-191414号公報に開示された7,7,8,8-テトラシアノキシジメタン(TCNQ)錯塩が挙げられる。

[0006]

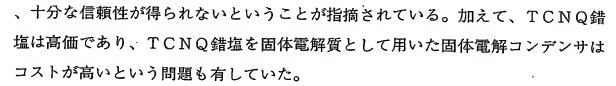
近年、電子機器の電源回路の高周波化にともない、使用されるコンデンサに対しても、それに対応した性能が求められるようになっているが、二酸化マンガンあるいはTCNQ錯塩からなる固体電解質層を用いた固体電解コンデンサは、以下のような問題を有していた。

[0007]

二酸化マンガンからなる固体電解質層は、一般に、硝酸マンガンの熱分解を繰り返すことによ皮膜形成されるが、熱分解の際に加えられる熱によって、あるいは、熱分解の際に発生するNOxガスの酸化作用によって、誘電体である絶縁性酸化皮膜が損傷し、あるいは、劣化するため、固体電解質層を二酸化マンガンによって形成する場合には、漏れ電流値が大きくなるなど、最終的に得られる固体電解コンデンサの諸特性が低くなりやすいという問題があった。また、二酸化マンガンを固体電解質として用いるときは、高周波領域において、固体電解コンデンサのインピーダンスが高くなってしまうと皮膜問題もあった。

[0008]

一方、TCNQ錯塩は、電導度が、1S/cm程度以下であるため、現在の電解コンデンサに対する低インピーダンス化の要求に対して、十分に応えることができないという問題を有していた。さらに、TCNQ錯塩は、絶縁性酸化皮膜との密着性が低く、また、ハンダ固定時の熱的安定性や経時的な熱的安定性が低いなどの理由から、TCNQ錯塩を固体電解質として用いた固体電解コンデンサは



[0009]

二酸化マンガンあるいはTCNQ錯塩を、固体電解質として用いる場合のこれらの問題点を解消し、より優れた特性を有する固体電解コンデンサを得るため、製造コストが比較的低く、また、絶縁性酸化皮膜との付着性が比較的良好で、熱的な安定性にも優れた高導電性の高分子化合物を固体電解質として利用することが提案されている。

[0010]

たとえば、特許第2725553号には、陽極表面の絶縁性酸化皮膜上に、化学酸化重合によって、ポリアニリンを形成した固体電解コンデンサが開示されている。

[0011]

また、特公平8-31400号公報は、化学酸化重合法のみによっては、陽極表面の絶縁性酸化皮膜上に、強度の高い導電性高分子膜を形成することは困難であり、また、陽極表面の絶縁性酸化皮膜が電気導体であるため、電解重合法により、陽極表面の絶縁性酸化皮膜上に、直接、電解重合膜を形成することは不可能か、きわめて困難であるという理由から、絶縁性酸化皮膜上に、金属あるいは二酸化マンガンの薄膜を形成し、金属あるいは二酸化マンガンの薄膜上に、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフランなどの導電性高分子膜を電解重合法によって形成した固体電解コンデンサを提案している。

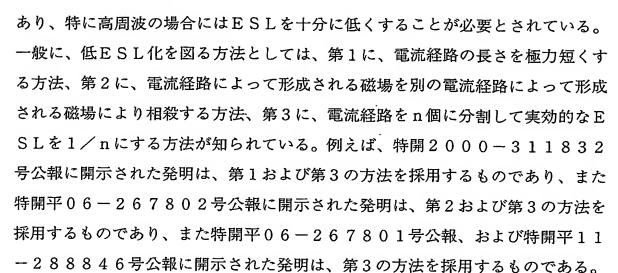
[0012]

さらに、特公平4-74853号公報には、絶縁性酸化皮膜上に、化学酸化重合によって、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフランなどの 導電性高分子膜を形成した固体電解コンデンサが開示されている。

[0013]

また、上述した低インピーダンス化を図るためには、使用されるコンデンサの 等価直列インダクタンス(ESL)や等価直列抵抗(ESR)を低くする必要が





[0014]

【発明が解決しようとする課題】

[0015]

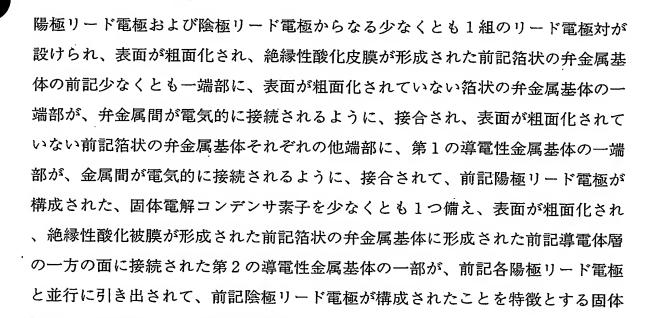
電子機器の電源回路の高周波化にともない、使用される等価直列インダクタンス(ESLや)コンデンサの等価直列抵抗(ESR)が低いことが併せて必要とされている。かかる問題は、ESL等の初期特性値において大幅に改善されても、高温付加試験等の信頼性試験において特性値が変化しやすい場合には実用化できない。したがって、ESLやESRの初期特性値が非常に小さく、しかもほとんど特性変化のない固体電解コンデンサが要求されている。

[0016]

したがって、本発明は、表面が粗面化された箔状の弁金属基体に、絶縁性酸化 皮膜、固体高分子電解質層および導電体層が、順次、形成された固体電解コンデ ンサであって、ESR、ESLを低減することができ、小型でありながら静電容 量が大きくすることが可能な固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供する ことを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

本発明のかかる目的は、表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された箔状の弁金属基体に、少なくとも、絶縁性酸化皮膜、固体高分子電解質層および導電体層が、順次、形成された固体電解コンデンサ素子であって、表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された前記箔状の弁金属基体の少なくとも一端部側に、



[0017]

電解コンデンサによって達成される。

本発明によれば、特に、互いに並行な陽極リード電極と陰極リード電極からなる一対のリード電極対が隣接していることによって、その電流経路によって発生する磁場を相殺することができ、これによりESLを低減させることが可能であり、さらに、多端子型の固体電解コンデンサが構成されることによって電流経路が分割されるため、ESLを大幅に低減させることが可能となる。

[0018]

本発明の好ましい実施態様においては、前記表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された前記箔状の弁金属基体の対向する2つの端部それぞれに、少なくとも1組の前記リード電極対が設けられる。

[0019]

本発明の好ましい実施態様によれば、固体電解コンデンサの両端部から配線パターンを引き出すことが可能となり、固体電解コンデンサの電流経路を分割することできるので、大きなリップル電流に対応することが可能となる。

[0020]

本発明の好ましい実施態様においては、前記表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された前記箔状の弁金属基体の四方の端部それぞれに、少なくとも1組の前記リード電極対が設けられる。



本発明の好ましい実施態様によれば、固体電解コンデンサの四方から配線パターンを引き出すことが可能となり、固体電解コンデンサの電流経路をさらに分割することができるので、大きなリップル電流に対応することが可能となり、また接続される配線パターンの引き回しの自由度を広げることが可能となる。

[0022]

本発明のさらに好ましい実施態様においては、複数の隣接する前記陽極リード電極および前記陰極リード電極が交互に配置されるように、複数組の前記リード電極対が設けられる。

[0023]

本発明の好ましい実施態様によれば、特に、互いに並行な陽極リード電極と陰極リード電極からなる一対のリード電極対が複数隣接していることによって、その電流経路によって発生する磁場を相殺することができ、これによりESLを十分に低減させることが可能であり、さらに、多端子型の固体電解コンデンサが構成されることによって電流経路が分割されるため、ESLを大幅に低減させることが可能となる。

[0024]

本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記複数のリード電極対が、前 記固体電解コンデンサ素子の重心点を中心として点対称の位置関係となるように ・配置されている。

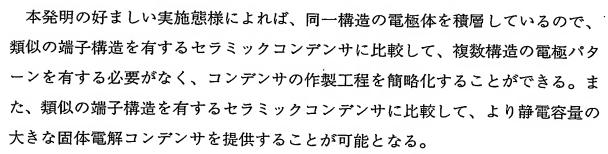
[0025]

本発明のさらに好ましい実施態様によれば、固体電解コンデンサを回路基板に 実装する場合に、リード電極の極性配置を意識することなく実装することが可能 となる。

[0026]

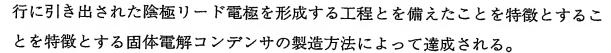
本発明の好ましい実施態様においては、2つ以上の前記固体電解コンデンサ素子が、前記陽極リード電極および前記陰極リード電極が同じ向きに揃えられて積層されている。

[0027]



[0028]

本発明の前記目的はまた、表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された箔 状の弁金属基体に、少なくとも、絶縁性酸化皮膜、固体高分子電解質層および導 電体層が、順次、形成された固体電解コンデンサ素子を含む固体電解コンデンサ の製造方法であって、表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された前記箔状 の弁金属基体の少なくとも一端部に、表面が粗面化されていない箔状の弁金属基 体の一端部を、弁金属間が電気的に接続されるように、接合して、電極体を作製 する工程と、表面が粗面化されていない前記箔状の弁金属基体の一部が陽極酸化 されないようにマスクする工程と、前記電極体を、表面が粗面化され、絶縁性酸 化皮膜が形成された前記箔状の弁金属基体全体と、前記マスクされている表面が 粗面化されていない前記箔状の弁金属基体全体と、前記マスクされておらず表面 が粗面化されていない前記箔状の弁金属基体の一部が化成溶液に浸されるように 、前記化成溶液に浸し、表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された前記箔 状の弁金属基体と表面が粗面化されていない前記箔状の弁金属基体とに、電圧を 印加して、陽極酸化処理を施し、表面が粗面化された前記弁金属基体の少なくと もエッジ部分に、絶縁性酸化皮膜を形成する工程と、陽極酸化処理が施された表 面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された前記箔状の弁金属基体の全表面上 に、固体高分子電解質層を形成する工程と、前記固体高分子電解質層上に、導電 性ペーストを塗布し、乾燥して、導電体層を形成する工程と、表面が粗面化され ていない前記箔状の弁金属基体のマスクを除去する工程と、前記導電体層が形成 された固体電解コンデンサ素子を、リードフレーム上に搭載し、表面が粗面化さ れていない箔状の弁金属基体それぞれの他端部に前記リードフレームの陽極リー ド部を接合して、陽極リード電極を形成するとともに、前記導電体層に前記リー ドフレームの陰極リード部を接続することによって、前記各陽極リード電極と並



[0029]

本発明によれば、特に、互いに並行な陽極リード電極と陰極リード電極からなる一対のリード電極対が隣接していることによって、その電流経路によって発生する磁場を相殺することができ、これによりESLを低減させることが可能であり、さらに、多端子型の固体電解コンデンサが構成されることによって電流経路が分割されるため、ESLを大幅に低減させることが可能な、固体電解コンデンサを製造することができる。

[0030]

本発明において、弁金属基体は、絶縁性酸化皮膜形成能を有する金属およびその合金よりなる群から選ばれる金属または合金によって形成される。好ましい弁金属としては、アルミニウム、タンタル、チタン、ニオブおよびジルコニウムよりなる群から選ばれる1種の金属または2種以上の金属の合金が挙げられ、これらの中でも、アルミニウムおよびタンタルが、とくに好ましい。陽極電極は、これらの金属あるいは合金を、箔状に加工して、形成される。

[0031]

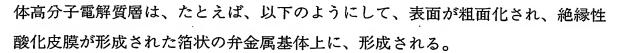
本発明において、導電性金属の材料は、導電性を有する金属または合金であればよく、とくに限定されるものではないが、好ましくは、ハンダ接続が可能であり、とくに、銅、真鍮、ニッケル、亜鉛およびクロムよりなる群から選ばれる1種の金属または2種以上の金属の合金から選択されることが好ましく、これらの中では、電気的特性、後工程での加工性、コストなどの観点から、銅が最も好ましく使用される。

[0032]

本発明において、固体高分子電解質層は、導電性高分子化合物を含有し、好ましくは、化学酸化重合あるいは電解酸化重合によって、表面が粗面化され、絶縁 性酸化皮膜が形成された箔状の弁金属基体上に、形成される。

[0033]

化学酸化重合によって、固体高分子電解質層を形成する場合、具体的には、固



[0034]

まず、表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された箔状の弁金属基体上のみに、0.001ないし2.0モル/リットルの酸化剤を含む溶液、あるいは、さらに、ドーパント種を与える化合物を添加した溶液を、塗布、噴霧などの方法によって、均一に付着させる。

[0035]

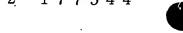
次いで、好ましくは、少なくとも 0. 01モル/リットルの導電性高分子化合物の原料モノマーを含む溶液あるいは導電性高分子化合物の原料モノマー自体を、箔状の弁金属基体の表面に形成された絶縁性酸化皮膜に、直接接触させる。これによって、原料モノマーが重合し、導電性高分子化合物が合成され、箔状の弁金属基体の表面に形成された絶縁性酸化皮膜上に、導電性高分子化合物よりなる固体高分子電解質層が形成される。

[0036]

本発明において、固体高分子電解質層に含まれる導電性高分子化合物としては、置換または非置換のπ共役系複素環式化合物、共役系芳香族化合物およびヘテロ原子含有共役系芳香族化合物よりなる群から選ばれる化合物を、原料モノマーとするものが好ましく、これらのうちでは、置換または非置換のπ共役系複素環式化合物を、原料モノマーとする導電性高分子化合物が好ましく、さらに、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフランおよびこれらの誘導体よりなる群から選ばれる導電性高分子化合物、とくに、ポリアニリン、ポリピロー,ル、ポリエチレンジオキシチオフェンが好ましく使用される。

[0037]

本発明において、固体高分子電解質層に好ましく使用される導電性高分子化合物の原料モノマーの具体例としては、未置換アニリン、アルキルアニリン類、アルコキシアニリン類、ハロアニリン類、 o - フェニレンジアミン類、 2 , 6 - ジアルキルアニリン類、 2 , 5 - ジアルコキシアニリン類、 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル、ピロール、 3 - メチルピロール、 3 - エチルピロール、 3 -



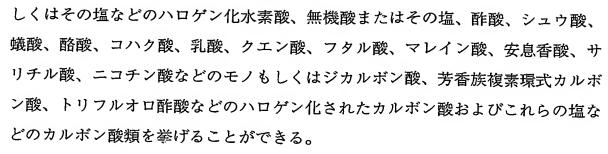
プロピルピロール、チオフェン、3-メチルチオフェン、3-エチルチオフェン、3, 4-エチレンジオキシチオフェンなどを挙げることができる。

[0038]

本発明において、化学酸化重合に使用される酸化剤は、とくに限定されるものではないが、たとえば、塩化第2鉄、硫化第2鉄、フェリシアン化鉄といったFe3+塩や、硫酸セリウム、硝酸アンモニウムセリウムといったCe4+の塩、ヨウ素、臭素、ヨウ化臭素などのハロゲン化物、五フッ化珪素、五フッ化アンチモン、四フッ化珪素、五塩化リン、五フッ化リン、塩化アルミニウム、塩化モリブデンなどの金属ハロゲン化物、硫酸、硝酸、フルオロ硫酸、トリフルオロメタン硫酸、クロロ硫酸などのプロトン酸、三酸化イオウ、二酸化窒素などの酸素化合物、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、過酢酸、ジフルオロスルホニルパーオキサイドなどの過酸化物が、酸化剤として使用される。

[0039]

本発明において、必要に応じて、酸化剤に添加されるドーパント種を与える化合物としては、たとえば、LiPF6、LiAsF6、NaPF6、KPF6、KAsF6などの陰イオンがヘキサフロロリンアニオン、ヘキサフロロ砒素アニオンであり、陽イオンがリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属カチオンである塩、LiBF4、NaBF4、NH4BF4、(CH3)4NBF4、(n-C4H9)4NBF4などの四フッ過ホウ素塩化合物、p-hルエンスルホン酸、p-xルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メチルスルホン酸、ドデシルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メチルスルホン酸、ドデシルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、カーナフタレンスルホン酸などのスルホン酸またはその誘導体、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、2,6ーナフタレンジスルホン酸ナトリウム、トルエンスルホン酸ナトリウム、トルエンスルホン酸ナトリウム、トルエンスルホン酸ナトリウム、塩化第二鉄、臭化第二鉄、塩化第二銅、集荷第二銅などの金属ハロゲン化物、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素、硫酸、リン酸、硝酸あるいはこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩もしくはアンモニウム塩、過塩素酸、過塩素酸ナトリウムなどの過ハロゲン酸も



[0040]

本発明において、これらの酸化剤およびドーパント種を与えることのできる化合物は、水や有機溶媒などに溶解させた適当な溶液の形で使用される。溶媒は、単独で使用しても、2種以上を混合して、使用してもよい。混合溶媒は、ドーパント種を与える化合物の溶解度を高める上でも有効である。混合溶媒としては、溶媒間に相溶性を有するものおよび酸化剤およびドーパント種を与えることのできる化合物と相溶性を有するものが好ましい。溶媒の具体例としては、有機アミド類、含硫化合物、エステル類、アルコール類が挙げられる。

[0041]

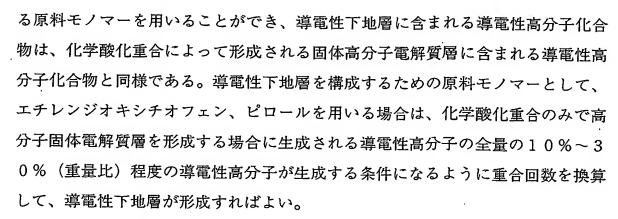
一方、電解酸化重合によって、固体高分子電解質層を、表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された箔状の弁金属基体上に形成する場合には、公知のように、導電性下地層を作用極として、対向電極とともに、導電性高分子化合物の原料モノマーと支持電解質を含んだ電解液中に浸漬し、電流を供給することによって、固体高分子電解質層が形成される。

[0042]

具体的には、表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された箔状の弁金属基体上に、好ましくは、化学酸化重合によって、まず、薄層の導電性下地層が形成される。導電性下地層の厚さは、一定の重合条件のもとで、重合回数を制御することによって、制御される。重合回数は、原料モノマーの種類によって決定される。

[0043]

導電性下地層は、金属、導電性を有する金属酸化物、導電性高分子化合物のいずれから構成してもよいが、導電性高分子化合物から構成することが好ましい。 導電性下地層を構成するための原料モノマーとしては、化学酸化重合に用いられ



$[0\ 0\ 4\ 4]$

その後、導電性下地層を作用極として、対向電極とともに、導電性高分子化合物の原料モノマーと支持電解質を含んだ電解液中に浸漬し、電流を供給することによって、導電性下地層上に、固体高分子電解質層が形成される。

[0045]

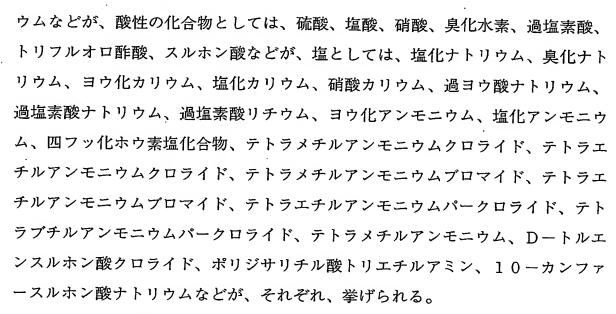
電解液には、必要に応じて、導電性高分子化合物の原料モノマーおよび支持電 解質に加えて、種々の添加剤を添加することができる。

[0046]

固体高分子電解質層に使用することのできる導電性高分子化合物は、導電性下地層に使用される導電性高分子化合物、したがって、化学酸化重合に用いられる導電性高分子化合物と同様であり、置換または非置換の π 共役系複素環式化合物、共役系芳香族化合物およびヘテロ原子含有共役系芳香族化合物よりなる群から選ばれる化合物を、原料モノマーとする導電性高分子化合物が好ましく、これらのうちでは、置換または非置換の π 共役系複素環式化合物を、原料モノマーとする導電性高分子化合物が好ましく、さらに、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフランおよびこれらの誘導体よりなる群から選ばれる導電性高分子化合物、とくに、ポリアニリン、ポリピロール、ポリエチレンジオキシチオフェンが好ましく使用される。

[0047]

支持電解質は、組み合わせるモノマーおよび溶媒に応じて、選択されるが、支 持電解質の具体例としては、たとえば、塩基性の化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリ



[0.048]

本発明において、支持電解質の溶解濃度は、所望の電流密度が得られるように 設定すればよく、とくに限定されないが、一般的には、0.05ないし1.0モ ル/リットルの範囲内に設定される。

[0049]

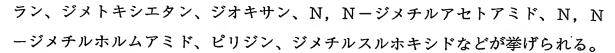
本発明において、電解酸化重合で用いられる溶媒は、とくに限定されるものではなく、たとえば、水、プロトン性溶媒、非プロトン性溶媒またはこれらの溶媒を2種以上混合した混合溶媒から、適宜選択することができる。混合溶媒としては、溶媒間に相溶性を有するものならびにモノマーおよび支持電解質と相溶性を有するものが好ましく使用できる。

[0050]

本発明において使用されるプロトン性溶媒の具体例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、メタノール、エタノール、nープロパノール、イソプロパノール、tertーブチルアルコール、メチルセロソルブ、ジエチルアミン、エチレンジアミンなどを挙げることができる。

[0051]

また、非プロトン性溶媒の具体例としては、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、二硫化炭素、アセトニトリル、アセトン、プロピレンカーボネート、ニトロメタン、ニトロベンゼン、酢酸エチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフ



[0052].

本発明において、電解酸化重合によって、固体高分子電解質層を形成する場合には、定電圧法、定電流法、電位掃引法のいずれを用いてもよい。また、電解酸化重合の過程で、定電圧法と定電流法を組み合わせて、導電性高分子化合物を重合することもできる。電流密度は、とくに限定されないが、最大で、500mA/cm²程度である。

[0053]

本発明において、化学酸化重合時あるいは電解酸化重合時に、特開2000-100665号公報に開示されるように、超音波を照射しつつ、導電性高分子化合物を重合することもできる。超音波を照射しつつ、導電性高分子化合物を重合する場合には、得られる固体高分子電解質層の膜質を改善することが可能になる。

[0054]

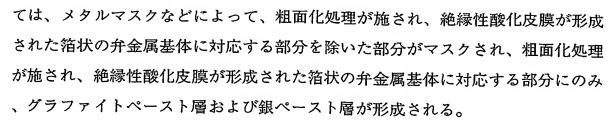
本発明において、固体高分子電解質層の最大厚さは、エッチングなどによって 形成された陽極電極表面の凹凸を完全に埋めることができるような厚さであれば よく、とくに限定されないが、一般に、5ないし100 μ m程度である。

[0055]

本発明において、固体電解コンデンサは、さらに、固体高分子電解質層上に、 陰極として機能する導電体層を備えており、導電体層としては、グラファイトペースト層および銀ペースト層を設けることができ、グラファイトペースト層および銀ペースト層は、スクリーン印刷法、スプレー塗布法などによって形成することができる。銀ペースト層のみによって、固体電解コンデンサの陰極を形成することができるが、グラファイトペースト層を形成する場合には、銀ペースト層のみによって、固体電解コンデンサの陰極を形成する場合に比して、銀のマイグレーションを防止することができる。

[0056]

陰極として、グラファイトペースト層および銀ペースト層を形成するにあたっ



[0057]

【発明の実施の形態】

以下、添付図面に基づいて、本発明の好ましい実施態様につき、詳細に説明を加える。

[0058]

図1は、本発明の好ましい実施態様にかかる固体電解コンデンサに用いられる 固体電解コンデンサ素子用電極体(以下、単に電極体ということがある)の略斜 視図であり、図2は、図1に示した固体電解コンデンサ素子用電極体のA-A線 に沿った略断面図である。

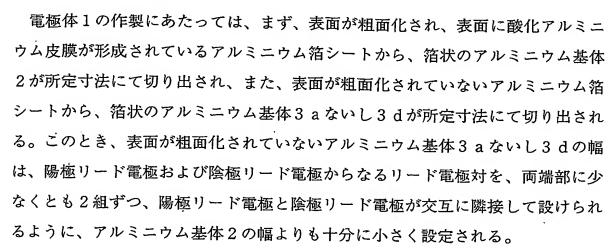
[0059]

本実施態様においては、絶縁性酸化皮膜形成能力を有する弁金属として、アルミニウムが用いられ、図1および図2に示されるように、本実施態様にかかる固体電解コンデンサの電極体1は、表面が粗面化(拡面化)され、表面に、絶縁性酸化皮膜である酸化アルミニウム皮膜2xが形成された箔状のアルミニウム基体2と、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3aないし3dを備えている。

[0060]

図1および図2に示されるように、本実施態様にかかる電極体1は、表面が粗面化され、表面に、酸化アルミニウム皮膜2xが形成された箔状のアルミニウム基体2の対向する2つの端部に、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3aおよび3b、ならびに3cおよび3dの一端部が、超音波溶接によって、弁金属間が電気的に接続されるように、それぞれ接合されて、箔状のアルミニウム基体3aと3c、および3bと3dが一定の間隔を有するように、形成されている。

[0061]



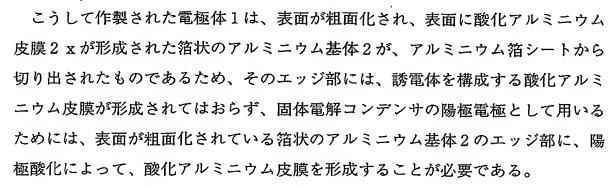
[0062]

そして、表面が粗面化され、酸化アルミニウム皮膜2xが形成されている箔状のアルミニウム基体2の両端部に、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3aないし3dの一端部を、それぞれ、所定面積の端部領域が互いに重なり合うように、重ね合わされる。ここに、箔状のアルミニウム基体3aないし3dは、表面が粗面化された箔状のアルミニウム基体2の重心点を中心として点対称の位置関係となるように配置される。なお、重心点は、矩形状のアルミニウム基体2において、対角線が交差したアルミニウム基体2上の一点と定義される。また、互いに重なり合う箔状のアルミニウム基体3aないし3dの端部領域および箔状のアルミニウム基体2の端部領域の面積は、接合部が、所定の強度を有するように決定される。

[0063]

次いで、互いに重ね合わされている表面が粗面化された箔状のアルミニウム基体2の端部領域と、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3 a ないし3 d の端部領域とが、超音波溶接によって、接合されて、溶接接合部4が形成される。ここに、超音波溶接によって、接合することによって、箔状のアルミニウム基体2の表面に形成されている酸化アルミニウム皮膜2 x が除去され、アルミニウム金属間が電気的に接続されるように、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3 a ないし3 d の端部領域と、表面が粗面化されている箔状のアルミニウム基体3 a ないし3 d の端部領域と、表面が粗面化されている箔状のアルミニウム基体2 の端部領域とが接合される。

[0064]



[0065]

図3は、表面が粗面化されている箔状のアルミニウム基体2のエッジ部に、酸 化アルミニウム皮膜を形成する陽極酸化方法を示す略断面図である。

[0066]

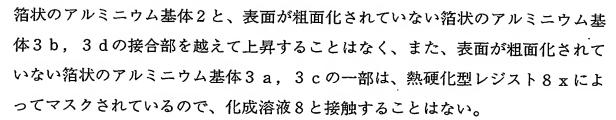
図3に示されるように、まず、電極体1は、表面が祖面化されている箔状のアルミニウム基体2の一方の端部に形成された、表面が祖面化されていない箔状のアルミニウム基体3a,3cのうち、表面が粗面化されたアルミニウム基体2と重なっていない部分の一部が、熱硬化型レジスト8xによってマスクされる。次いで、ステンレスビーカー7中に収容されたアジピン酸アンモニウム水溶液よりなる化成溶液8中に、表面が粗面化された箔状のアルミニウム基体2の全体と、マスク処理された箔状のアルミニウム基体3a、3cの全体と、マスク処理されていない箔状のアルミニウム基体3b,3dの一部が浸漬されるように、電極体1がセットされ、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3bあるいは3dがプラスに、ステンレスビーカー7がマイナスになるように、電圧が印加される。

[0067]

使用電圧は、形成すべき酸化アルミニウム皮膜の膜厚に応じて、適宜決定することができ、10nmないし $1\mu m$ の膜厚を有する酸化アルミニウム皮膜を形成するときは、通常、数ボルトないし20ボルト程度に設定される。

[0068]

その結果、陽極酸化が開始され、化成溶液 8 は、箔状のアルミニウム基体 2 の表面が粗面化されているため、毛細管現象によって上昇するが、箔状のアルミニウム基体 3 b、 3 d の表面は粗面化されていないため、表面が粗面化されている



[0069]

したがって、エッジ部を含む表面が粗面化されている箔状のアルミニウム基体2の全表面およびこれに接合された表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3 a ないし3 d の一部の領域のみに、酸化アルミニウム皮膜が形成される

[0070]

こうして作製された電極体1には、表面が粗面化され、酸化アルミニウム皮膜が形成されている箔状のアルミニウム基体2の略全表面上に、公知の方法で、導電性高分子などからなる陰極電極が形成され、固体電解コンデンサ素子が作製される。

[0071]

図4は、固体電解コンデンサ素子の略断面図である。

[0072]

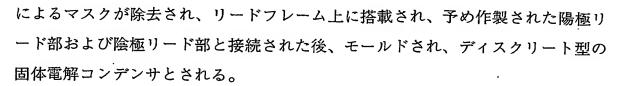
図4に示されるように、固体電解コンデンサ素子10は、表面が粗面化され、酸化アルミニウム皮膜9が形成されている箔状のアルミニウム基体2の略全表面上に、固体高分子電解質層11、グラファイトペースト層12および銀ペースト層13からなる陰極電極14を備えている。

[0073]

導電性高分子化合物を含む固体高分子電解質層 1 1 は、表面が粗面化され、酸化アルミニウム皮膜 9 が形成されている箔状のアルミニウム基体 2 の略全表面上に、化学酸化重合あるいは電解酸化重合によって形成され、グラファイトペースト層 1 2 および銀ペースト層(導電体層) 1 3 は、固体高分子電解質層 1 1 上に、スクリーン印刷法あるいはスプレー塗布法によって形成される。

[0074]

こうして作製された、固体電解コンデンサ素子10は、熱硬化型レジスト8x



[0075]

図5は、リードフレームの構成を示す略斜視図である。また、図6は、リードフレームに搭載された固体電解コンデンサ素子の略斜視図である。

[0076]

図5および図6に示すように、リードフレーム15は、固体電解コンデンサ素子10を搭載させるべく、りん青銅製の基体が所定の形状に打ち抜き加工されたものである。リードフレーム15には、四方を囲むフレーム部15Xの中央を結ぶ支持部15Yが設けられており、また支持部15Yとの直交方向には、フレーム部15Xから支持部15Yに向けて突出した4つの陽極リード部16aないし16dと所定間隔を置いて並行に設けられ、これらの陽極リード部16aないし16dと所定間隔を置いて並行に設けられ、フレーム部15Xと支持部15Yとをつなぐ4つの陰極リード部17aないし17dが設けられている。

[0077]

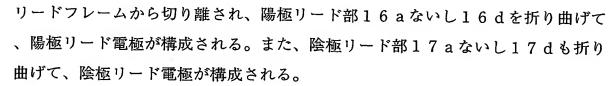
固体電解コンデンサ素子10は、リードフレーム15の支持部15Y上に搭載され、支持部15Yと固体電解コンデンサ素子10の下面にある導電体層13とを、銀系の導電性接着剤5を用いて接着して、固定される。粗面化処理が施されていないアルミニウム箔3aないし3dの端部は、4つの陽極リード部16aないし16bの端部に、それぞれ重なるように配置され、レーザスポット溶接機で溶接して、リードフレーム中に予め作製された陽極リード部16aないし16bと一体化される。

[0078]

図7は、ディスクリート型固体電解コンデンサの略斜視図である。

[0079]

図7に示されるように、固体電解コンデンサ素子10は、リードフレーム上に 固定された後、インジェクションまたはトランスファモールドによって、エポキ シ樹脂19でモールドされる。樹脂モールドされた固体電解コンデンサ素子は、



[0.08.0]

上記のように構成された、固体電解コンデンサ素子10は、一端部に、陽極リード電極16 a および陰極リード電極17 a からなる一対のリード電極対18 a と、陽極リード電極16 c および陰極リード電極17 c からなる一対のリード電極対18 c を備え、また、もう片側に、陽極リード電極お16 b および陰極リード電極17 b からなる一対のリード電極対18 b と、陽極リード電極16 d および陰極リード電極17 d からなる一対のリード電極対18 d を備えており、このように陽極リード電極と陰極リード電極が交互に配置されることで、陽極リード電極を流れる電流によって発生する磁界と、陰極リード電極を流れる電流によって発生する磁界と、陰極リード電極を流れる電流によって発生する磁界が互いに打ち消される。したがって、ESLが低減される。

[0081]

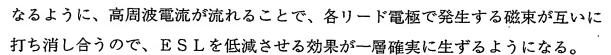
以上説明したように、本実施態様によれば、表面が粗面化され、酸化アルミニウム皮膜で覆われた箔状のアルミニウム基体2の対向する2つの端部に、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3aないし3dの端部がそれぞれ接合され、さらにその他端部に、銅基体16aないし16dが接合されて、陽極リード電極が構成されているので、電気的特性に優れた固体電解コンデンサ素子10を得ることができる。

[0082]

また、多端子型の固体電解コンデンサ素子として構成されているので、電流経路の分割によってESLを低減することができ、しかも初期特性値のみならず、ほとんど特性変化のない良好な電気的特性を有する電解コンデンサを得ることができる。

[0083]

また特に、表面が粗面化され、酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウム基体2の端部には、陽極リード電極16および陰極リード電極17からなる少なくとも1組のリード電極対が設けられ、隣り合うリード電極の極性が相互に異



[0084]

さらにまた、こうして得られた固体電解コンデンサ素子10は、箔状の構造を していることから、固体電解コンデンサ素子を積層しても非常に薄型であり、所 望のように、同一の電極配置の固体電解コンデンサ素子を積層した、静電容量の 大きな固体電解コンデンサを作製することが可能になる。また、固体電解コンデ ンサ素子を樹脂モールドすることによって、ディスクリート型の固体電解コンデ ンサを提供することができる。

[0085]

図8は、本発明の他の好ましい実施態様にかかる固体電解コンデンサ素子の積 層体の略斜視図であって、リードフレームに搭載された状態を示す図である。

[0086]

図8に示されるように、この固体電解コンデンサ素子の積層体10xは、図5および図6に示した固体電解コンデンサ素子10を3つ積層して、構成されたものである。

[0087]

3つの固体電解コンデンサ素子10a,10b、10cからなる固体電解コンデンサ素子の積層体10xは、各部が同じ向きに揃えられて、重ね合わされ、導電体層13どうしが電気的に接続されるように、銀系の導電性接着剤により接着される。表面が粗面化されている箔状のアルミニウム基体2の下面と、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3 a ないし3 d の上面が接する領域は、超音波溶接あるいはかしめ固定によって固定される。

[0088]

このように構成された固体電解コンデンサ素子の積層体10xは、固体電解コンデンサ素子10単体の場合と同様に、リードフレーム15上に搭載され、リードフレームの支持部15yと、積層体10xの最下面にある導電体層とを導電性接着剤にて接着し、またリードフレーム15の陽極リード部16aないし16dと超音波溶接によって接続し、固定される。さらに、樹脂モールドされて、ディ



スクリート型固体電解コンデンサとされる。

[0089]

以上説明したように、本実施態様によれば、箔状の構造を有する固体電解コンデンサ素子の積層体によって構成されているので、非常に薄型で、しかも静電容量の大きな固体電解コンデンサを提供することができる。

[0090]

図9は、本発明のさらに他の好ましい実施態様にかかる固体電解コンデンサに 用いられる固体電解コンデンサ素子用電極体の略斜視図であり、図10は、図9 に示した固体電解コンデンサ素子用電極体のB-B線に沿った略断面図である。

[0091]

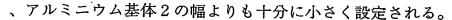
本実施態様においては、絶縁性酸化皮膜形成能力を有する弁金属として、アルミニウムが用いられ、図9および図10に示されるように、本実施態様にかかる固体電解コンデンサの電極体1は、表面が粗面化(拡面化)され、表面に、絶縁性酸化皮膜である酸化アルミニウム皮膜2xが形成された箔状のアルミニウム基体2と、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3aないし3dを備えている。

[0092]

図9および図10に示されるように、本実施態様にかかる電極体1は、表面が粗面化され、表面に、酸化アルミニウム皮膜2xが形成された箔状のアルミニウム基体2の四方の各端部に、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3aないし3dの一端部が、超音波溶接によって、弁金属間が電気的に接続されるように、それぞれ接合されて、形成されている。

[0093]

電極体1の作製にあたっては、まず、表面が粗面化され、表面に酸化アルミニウム皮膜が形成されているアルミニウム箔シートから、箔状のアルミニウム基体2が所定寸法にて切り出され、また、表面が粗面化されていないアルミニウム箔シートから、箔状のアルミニウム基体3が所定寸法にて切り出される。このとき、表面が粗面化されていないアルミニウム基体3の幅は、陽極リード電極および陰極リード電極からなるリード電極対を四方の端部に1組ずつ設けられるように



[0094]

そして、表面が粗面化され、表面が粗面化されている箔状のアルミニウム基体2の四方の各端部に、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3aないし3dの一端部を、それぞれ、所定面積の端部領域が互いに重なり合うように、重ね合わされる。ここに、箔状のアルミニウム基体3aないし3dは、陽表面が粗面化された箔状のアルミニウム基体2の重心点を中心として点対称の位置関係となるように、また隣接して陰極リード電極を配置できるように、一角寄りに片寄らせて配置される。また、互いに重なり合う箔状のアルミニウム基体3aないし3dの端部領域および箔状のアルミニウム基体2の端部領域の面積は、接合部が、所定の強度を有するように決定される。

[0095]

次いで、互いに重ね合わされている表面が粗面化された箔状のアルミニウム基体2の端部領域と、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3 a ないし3 d の端部領域とが、超音波溶接によって、接合されて、溶接接合部4が形成される。ここに、超音波溶接によって、接合することによって、箔状のアルミニウム基体2の表面に形成されている酸化アルミニウム皮膜2 x が除去され、アルミニウム純金属間が電気的に接続されるように、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3 a ないし3 d の端部領域と、表面が粗面化されている箔状のアルミニウム基体2 の端部領域とが接合される。

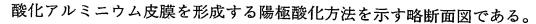
[0096]

こうして作製された電極体1は、表面が粗面化され、表面に酸化アルミニウム 皮膜2xが形成された箔状のアルミニウム基体2が、アルミニウム箔シートから 切り出されたものであるため、そのエッジ部には、誘電体を構成する酸化アルミ ニウム皮膜が形成されてはおらず、固体電解コンデンサの陽極電極として用いる ためには、表面が粗面化されている箔状のアルミニウム基体2のエッジ部に、陽 極酸化によって、酸化アルミニウム皮膜を形成することが必要である。

[0097]

図11は、表面が粗面化されている箔状のアルミニウム基体2のエッジ部に、





[0098]

図11に示されるように、まず、電極体1は、表面が祖面化されている箔状のアルミニウム基体2の三方の端部に形成された、表面が祖面化されていない箔状のアルミニウム基体3a,3c,3dのうち、表面が粗面化されていないアルミニウム基体2と重なっていない部分の一部が、熱硬化型レジスト8xによってマスクされる。次いで、ステンレスビーカー7中に収容されたアジピン酸アンモニウム水溶液よりなる化成溶液8中に、表面が粗面化された箔状のアルミニウム基体2の全体と、マスク処理された箔状のアルミニウム基体3a,3c,3dの全体と、マスク処理されていない箔状のアルミニウム基体3bの一部が浸漬されるように、電極体1がセットされ、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3bがプラスに、ステンレスビーカー7がマイナスになるように、電圧が印加される。

[0099]

使用電圧は、形成すべき酸化アルミニウム皮膜の膜厚に応じて、適宜決定することができ、10nmないし $1\mu m$ の膜厚を有する酸化アルミニウム皮膜を形成するときは、通常、数ボルトないし20ボルト程度に設定される。

[0100]

その結果、陽極酸化が開始され、化成溶液 8 は、箔状のアルミニウム基体 2 の表面が粗面化されているため、毛細管現象によって上昇するが、箔状のアルミニウム基体 3 b の表面は粗面化されていないため、表面が粗面化されている箔状のアルミニウム基体 2 と、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体 3 b の接合部を越えて上昇することはなく、また、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体 3 a, 3 c, 3 dの一部は、熱硬化型レジスト 8 x によってマスクされているので、化成溶液 8 と接触することはない。

[0101]

したがって、エッジ部を含む表面が粗面化されている箔状のアルミニウム基体 2の全表面およびこれに接合された表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3 a ないし3 d の一部の領域のみに、酸化アルミニウム皮膜が形成される



こうして作製された電極体1には、表面が粗面化され、酸化アルミニウム皮膜が形成されている箔状のアルミニウム基体2の略全表面上に、公知の方法で、陰極電極が形成され、固体電解コンデンサ素子が作製される。

[0103]

図12は、固体電解コンデンサ素子の略断面図である。

[0104]

図12に示されるように、固体電解コンデンサ素子10は、表面が粗面化され、酸化アルミニウム皮膜9が形成されている箔状のアルミニウム基体2の略全表面上に、固体高分子電解質層11、グラファイトペースト層12および銀ペースト層13からなる陰極電極14を備えている。

[0105]

導電性高分子化合物を含む固体高分子電解質層11は、表面が粗面化され、酸化アルミニウム皮膜が形成されている箔状のアルミニウム基体2の略全表面上に、化学酸化重合あるいは電解酸化重合によって形成され、グラファイトペースト層12および銀ペースト層13は、固体高分子電解質層11上に、スクリーン印刷法あるいはスプレー塗布法によって形成される。

[0106]

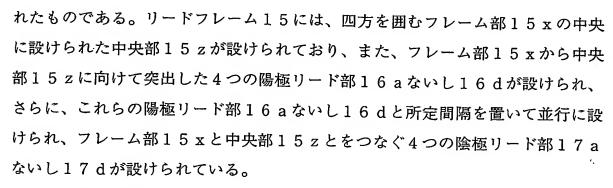
こうして作製された、固体電解コンデンサ素子10は、熱硬化型レジスト8xによるマスクが除去され、リードフレームに搭載され、予め作製された陽極リード部よび陰極リード部と接続された後、モールドされ、ディスクリート型の固体電解コンデンサとされる。

[0107]

図13は、リードフレームの構成を示す略斜視図である。また、図14は、リードフレームに搭載された固体電解コンデンサ素子の略斜視図である。

[0108]

図13および図14に示すように、リードフレーム15は、固体電解コンデン サ素子10を搭載させるべく、りん青銅製の基体が所定の形状に打ち抜き加工さ



[0109]

固体電解コンデンサ素子10は、リードフレーム15の中央部15z上に搭載され、中央部15zと固体電解コンデンサ素子10の下面にある導電体層13とを、銀系の導電性接着剤5を用いて接着して、固定される。粗面化処理が施されていないアルミニウム箔3aないし3dの端部は、4つの陽極リード部16aないし16bの端部に、それぞれ重ねて配置され、レーザスポット溶接機で溶接して、リードフレーム中に予め作製された陽極リード部16aないし16bと一体化される。

[0110]

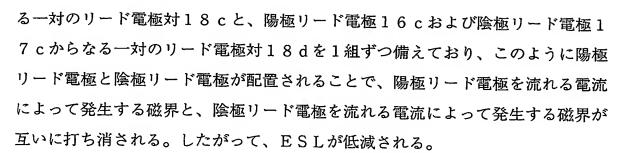
図15は、ディスクリート型固体電解コンデンサの略斜視図である。なお、内部の固体電解コンデンサ素子は図示を省略する。

[0111]

図15に示されるように、固体電解コンデンサ素子10は、リードフレーム上に固定された後、インジェクションまたはトランスファモールドによって、エポキシ樹脂19でモールドする。樹脂モールドされた固体電解コンデンサ素子は、リードフレームから切り離され、陽極リード部16aないし16dを折り曲げて、陽極リード電極が構成される。また、陰極リード部17aないし17dも折り曲げて、陰極リード電極が構成される。

[0112]

上記のように構成された、固体電解コンデンサ素子10は、四方の各端部に、 陽極リード電極16aおよび陰極リード電極17aからなる一対のリード電極対 18aと、陽極リード電極16bおよび陰極リード電極17bからなる一対のリ ード電極対18bと、陽極リード電極16cおよび陰極リード電極17cからな



[0113]

以上説明したように、本実施態様によれば、表面が粗面化され、酸化アルミニウム皮膜で覆われた箔状のアルミニウム基体2の四方の各端部に、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3aないし3dの端部がそれぞれ接合され、さらにその他端部に、銅基体16aないし16dが接合されて、陽極リード電極が接合されて、陽極リード電極が構成されているので、電気的特性に優れた固体電解コンデンサ素子10を得ることができる。

[0114]

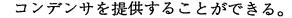
また、多端子型の固体電解コンデンサ素子として構成されているので、電流経路の分割によって大きなリップル電流に対応することができ、しかも初期特性値のみならず、ほとんど特性変化のない良好な電気的特性を有する電解コンデンサを得ることができる。

[0115]

また特に、表面が粗面化され、酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウム基体2の端部には、陽極リード電極16および陰極リード電極17からなる少なくとも1組のリード電極対が設けられ、隣り合うリード電極の極性が相互に異なるように、高周波電流が流されることで、各リード電極で発生する磁束が互いに打ち消し合うので、ESLを低減させる効果が一層確実に生ずるようになる。

[0116]

さらにまた、こうして得られた固体電解コンデンサ素子10は、箔状の電極構造を有していることから、固体電解コンデンサ素子を積層しても非常に薄型であり、所望のように、同一の電極配置の固体電解コンデンサ素子を積層した、静電容量の大きな固体電解コンデンサを作製することが可能になる。また、固体電解コンデンサ素子を樹脂モールドすることによって、ディスクリート型の固体電解コンデンサ素子を樹脂モールドすることによって、ディスクリート型の固体電解



[0117]

図16は、本発明の他の好ましい実施態様にかかる固体電解コンデンサ素子の 積層体の略斜視図である。

[0118]

図16に示されるように、この固体電解コンデンサ素子の積層体10xは、図9および図10に示した固体電解コンデンサ素子10を3つ積層して、構成されたものである。

[0119]

3つの固体電解コンデンサ素子10a, 10b、10cからなる固体電解コンデンサ素子の積層体10xは、各部が同じ向きに揃えられて、重ね合わされ、導電体層13どうしが電気的に接続されるように、銀系の導電性接着剤により接着する。表面が粗面化されている箔状のアルミニウム基体2の下面と、表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体3 a ないし3 d の上面が接する領域は、超音波溶接あるいはかしめ固定によって固定される。

[0120]

このように構成された固体電解コンデンサ素子の積層体10xは、固体電解コンデンサ素子10単体の場合と同様に、リードフレーム15上に搭載され、リードフレームの中央部15zと、積層体10xの最下面にある導電体層とを導電性接着剤にて接着し、またリードフレーム15の陽極リード部16aないし16dと超音波溶接によって接続し、固定される。さらに、樹脂モールドされて、ディスクリート型固体電解コンデンサとされる。

[0121]

以上説明したように、本実施態様によれば、箔状の構造を有する固体電解コンデンサ素子の積層体によって構成されているので、非常に薄型で、しかも静電容量の大きな固体電解コンデンサを提供することができる。

[0122]

【実施例】

以下、本発明の効果をより一層明らかなものとするため、実施例および比較例

を掲げる。

[0123]

実施例1

第1の実施態様にかかる固体電解コンデンサを、以下のようにして、作製した

[0124]

まず、粗面化処理が施され、酸化アルミニウム皮膜が形成されている厚さ100μmのアルミニウム箔シートから、面積が0.75cm²となる所定の寸法で、アルミニウム箔を矩形状に切り出した。また、粗面化処理が施されていない厚さ70μmのアルミニウム箔シートから、粗面化処理が施されているアルミニウム箔に比べて1/4以下の幅となる所定の寸法で、4つのアルミニウム箔を矩形状に切り出した。これら4つのアルミニウム箔を、対向する2つの端部にそれぞれ2つずつ、所定間隔を空けて配置し、それぞれの一端部領域が0.5mmだけ重なり合うように、重ね合わせ、それぞれの一端部領域が重なり合った部分を、日本エマソン株式会社ブランソン事業本部製の40kHz一超音波溶接機によって、接合するとともに、電気的に接続して、粗面化処理が施されていないアルミニウム箔および粗面化処理が施されているアルミニウム箔の接合体を作製した。

[0125]

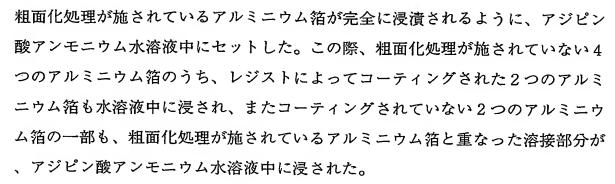
以上の処理によって、粗面化処理が施されているアルミニウム箔に、4つの粗面化処理が施されていないアルミニウム箔が接合された、固体電解コンデンサ素子用電極体を作製した。

[0126]

こうして作製された電極体において、両端部に形成されている、粗面化処理が施されていない4つのアルミニウム箔部分のうち、一端部に形成された2つの粗面化されていないアルミニウム箔の溶接接合部以外の一部分にのみ、レジストを塗布してコーティングした。

[0127]

さらに、こうして得られた電極体を、3重量%の濃度で、6.0のpHに調整されたアジピン酸アンモニウム水溶液中に、酸化アルミニウム皮膜が形成され、



[0128]

次いで、電極体のレジスト処理されておらず、粗面化処理が施されていないアルミニウム箔側を陽極とし、化成電流密度が50ないし100mA/cm²、化成電圧が12ボルトの条件下で、アジピン酸アンモニウム水溶液中に浸漬されているアルミニウム箔の切断部端面を酸化させ、酸化アルミニウム皮膜を形成した

[0129]

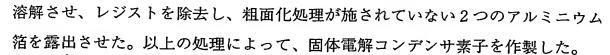
その後、電極体をアジピン酸アンモニウム水溶液から引き上げ、粗面化処理が 施されているアルミニウム箔の表面上に、化学酸化重合によって、ポリピロール からなる固体高分子電解質層を形成した。

[0130]

ここに、ポリピロールからなる固体高分子電解質層は、精製した0.1モル/リットルのピロールモノマー、0.1モル/リットルのアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムおよび0.05モル/リットルの硫酸鉄 (III) を含むエタノール水混合溶液セル中に、粗面化処理が施され、酸化アルミニウム皮膜が形成されたアルミニウム箔のみが浸漬されるように、電極体をセットし、30分間にわたって、攪拌し、化学酸化重合を進行させ、同じ操作を3回にわたって、繰り返して、生成した。その結果、最大厚さが、約 50μ mの固体高分子電解質層が形成された。

[0131]

さらに、こうして得られた固体高分子電解質層の表面に、カーボンペーストを 塗布し、さらに、カーボンペーストの表面に、銀ペーストを塗布して、陰極電極 を形成し、ペースト層が形成された後、前記塗布したレジスト層を有機溶媒にて



[0132]

上記の作業を繰り返して、このような固体電解コンデンサ素子を3個用意した

[0133]

3 つの固体電解コンデンサ素子を、図 8 に示したように、各部が重なり合うように揃えて積層し、互いのペースト層間を導電性接着剤で接着し、一体化した。

[0134]

このようにして、3つの固体電解コンデンサ素子が一体化された固体電解コンデンサ素子の積層体を作製した。

[0135]

上記のように作製された、固体電解コンデンサ素子の積層体を、図5に示した 所定の形状に加工されたリードフレーム上に搭載し、積層体の最下面に露出した 導電体層(ペースト層)部分を、銀系の導電性接着剤を用いてリードフレーム上 に接着し、表面が粗面化されていないアルミニウム箔の一端部は、それぞれNE C製YAGレーザスポット溶接機で溶接して、リードフレームの陽極リード部と 一体化した。

[0136]

リードフレーム上に固体電解コンデンサ素子の積層体が固定された後に、この 積層体を、インジェクションまたはトランスファモールドによって、エポキシ樹 脂でモールドした。

[0137]

モールド後の固体電解コンデンサ素子の積層体を、リードフレームから切り離し、陽極リード電極および陰極リード電極を折り曲げて、図7に示すような8端子型のディスクリート型固体電解コンデンサ#1を得た。その後、既知の方法にて、固体電解コンデンサに一定の電圧を印加して、エージング処理を行い、漏れ電流を十分に低減させて、完成させた。

[0138]



[0139]

その結果、 $120 \, \text{Hz}$ での静電容量は $115.0 \, \mu \, \text{F}$ であり、 $100 \, \text{k} \, \text{Hz}$ での ESRは $14 \, \text{m} \, \Omega$ であり、ESLは $200 \, \text{p} \, \text{H}$ であった。

[0140]

実施例2

第2の実施態様にかかる固体電解コンデンサを、以下のようにして、作製した

[0141]

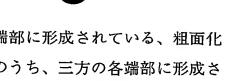
まず、粗面化処理が施され酸化アルミニウム皮膜が形成されている厚さ100 μmのアルミニウム箔シートから、面積が1cm²となる所定の寸法で、アルミニウム箔を正方形状に切り出した。また、粗面化処理が施されていない厚さ70 μmのアルミニウム箔シートから、粗面化処理が施されているアルミニウム箔に比べて1/2以下の幅となる所定の寸法で、4つのアルミニウム箔を矩形状に切り出した。これら4つのアルミニウム箔を、四方の各端部にそれぞれ1つずつ、幅方向の片側寄りに揃えて配置し、それぞれの一端部領域が0.5 mmだけ重なり合うように、重ね合わせ、それぞれの一端部領域が重なり合った部分を、日本エマソン株式会社ブランソン事業本部製の40kHz-超音波溶接機によって、接合するとともに、電気的に接続して、粗面化処理が施されていないアルミニウム箔および粗面化処理が施されているアルミニウム箔の接合体を作製した。

[0142]

以上の処理によって、粗面化処理が施されているアルミニウム箔に、4つの粗面化処理が施されていないアルミニウム箔が接合された、固体電解コンデンサ素子用電極体を作製した。

[0143]





こうして作製された電極体において、四方の各端部に形成されている、粗面化 処理が施されていない4つのアルミニウム箔部分のうち、三方の各端部に形成さ れた3つの粗面化されていないアルミニウム箔の溶接接合部以外の一部分にのみ 、レジストを塗布してコーティングした。

[0144]

さらに、こうして得られた電極体を、3重量%の濃度で、6.0のpHに調整 されたアジピン酸アンモニウム水溶液中に、酸化アルミニウム皮膜が形成され、 粗面化処理が施されているアルミニウム箔が完全に浸漬されるように、アジピン 酸アンモニウム水溶液中にセットした。この際、粗面化処理が施されていない4 つのアルミニウム箔のうち、レジストによってコーティングされた3つのアルミ ニウム箔も水溶液中に浸され、またコーティングされていないアルミニウム箔の 一部も、粗面化処理が施されているアルミニウム箔と重なった溶接部分が、アジ ピン酸アンモニウム水溶液中に浸された。

[0145]

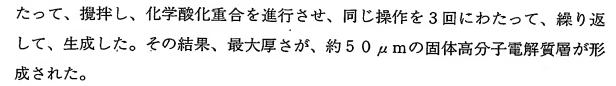
次いで、電極体のレジスト処理されておらず、粗面化処理が施されていないア ルミニウム箔側を陽極とし、化成電流密度が50ないし100mA/cm2、化 成電圧が12ボルトの条件下で、アジピン酸アンモニウム水溶液中に浸漬されて いるアルミニウム箔の切断部端面を酸化させ、酸化アルミニウム皮膜を形成した

[0146]

その後、電極体をアジピン酸アンモニウム水溶液から引き上げ、粗面化処理が 施されているアルミニウム箔の表面上に、化学酸化重合によって、ポリピロール からなる固体高分子電解質層を形成した。

[0147]

ここに、ポリピロールからなる固体高分子電解質層は、精製した0.1モル/ リットルのピロールモノマー、0. 1モル/リットルのアルキルナフタレンスル ホン酸ナトリウムおよび O. O 5 モル/リットルの硫酸鉄 (III) を含むエタノ ール水混合溶液セル中に、粗面化処理が施され、酸化アルミニウム皮膜が形成さ れたアルミニウム箔のみが浸漬されるように、電極体をセットし、30分間にわ



[0148]

さらに、こうして得られた固体高分子電解質層の表面に、カーボンペーストを 塗布し、さらに、カーボンペーストの表面に、銀ペーストを塗布して、陰極電極 を形成し、ペースト層が形成された後、前記塗布したレジスト層を有機溶媒にて 溶解させ、レジストを除去し、粗面化処理が施されていない3つのアルミニウム 箔を露出させた。以上の処理によって、固体電解コンデンサ素子を作製した。

[0149]

上記の作業を繰り返して、このような固体電解コンデンサ素子を3個用意した

[0150]

3つの固体電解コンデンサ素子を、図16に示したように、各部が重なり合うように揃えて積層し、互いのペースト層間を導電性接着剤で接着し、一体化した。

[0151]

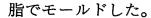
こうして、3つの固体電解コンデンサ素子が一体化された固体電解コンデンサ素子の積層体を作製した。

[0152]

上記のように作製された、固体電解コンデンサ素子の積層体を、図13に示した所定の形状に加工されたリードフレーム上に搭載し、積層体の最下面に露出した導電体層(ペースト層)部分を、銀系の導電性接着剤を用いてリードフレーム上に接着し、表面が粗面化されていないアルミニウム箔の一端部は、それぞれNEC製YAGレーザスポット溶接機で溶接して、リードフレームの陽極リード部と一体化した。

[0153]

リードフレーム上に固体電解コンデンサ素子の積層体が固定された後に、この 積層体を、インジェクションまたはトランスファモールドによって、エポキシ樹



[0154]

モールド後の固体電解コンデンサ素子の積層体を、リードフレームから切り離し、陽極リード電極および陰極リード電極を折り曲げて、図15に示すような8端子型のディスクリート型固体電解コンデンサ#2を得た。その後、既知の方法にて、固体電解コンデンサに一定の電圧を印加して、エージング処理を行い、漏れ電流を十分に低減させて、完成させた。

[0155]

こうして作製された8端子型の固体電解コンデンサ#2の電気的特性を、実施例1と同様の手法で評価した。

[0156]

その結果、 $120\,\mathrm{Hz}$ での静電容量は $115.0\,\mu\mathrm{F}$ であり、 $100\,\mathrm{kHz}$ でのESRは $14\,\mathrm{m}\Omega$ であり、ESLは $180\,\mathrm{pH}$ であった。

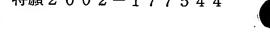
[0157]

比較例1

鋼箔シートから、 $0.5\,\mathrm{cm} \times 1\,\mathrm{cm}$ の寸法で切り出された厚さ $6\,\mathrm{0}\,\mu\,\mathrm{m}$ の鋼箔と、アルミニウム箔シートから、 $1\,\mathrm{cm} \times 1\,\mathrm{cm}$ の寸法で切り出された粗面化処理が施されていない厚さ $6\,\mathrm{0}\,\mu\,\mathrm{m}$ のアルミニウム箔を、それぞれの一端部領域が $1\,\mathrm{mm}$ だけ重なり合うように、重ね合わせ、それぞれの端部領域が重なり合った部分を、日本エマソン株式会社ブランソン事業本部製の $4\,\mathrm{0}\,\mathrm{k}\,\mathrm{H}\,\mathrm{z}$ 一超音波溶接機によって、接合するとともに、電気的に接続して、銅箔と粗面化処理が施されていないアルミニウム箔の接合体を形成した。

[0158]

次いで、酸化アルミニウム皮膜が形成され、粗面化処理が施されている厚さ100μmのアルミニウム箔シートから、1cm×1.5cmの寸法でアルミニウム箔を切り出し、その端部領域が、粗面化されていないアルミニウム箔の他端部領域と1mmだけ重なり合うように、重ね合わせ、それぞれの端部領域が重なり合った部分を、超音波溶接機によって、接合するとともに、電気的に接続して、銅箔、粗面化処理が施されていないアルミニウム箔、酸化アルミニウム皮膜が形



成され、粗面化処理が施されているアルミニウム箔の接合体を形成した。

[0159]

以上の処理によって、銅箔、粗面化処理が施されていないアルミニウム箔、酸化アルミニウム皮膜が形成され、粗面化処理が施されているアルミニウム箔の順に接合されている2端子型固体電解コンデンサ素子用電極体を作製した。

[0160]

このようにして得られた2端子型固体電解コンデンサ素子用電極体を、実施例1と略同様に加工し、図17に示すようなリードフレーム15上に設置して、図18に示すようなディスクリート型の2端子型固体電解コンデンサのサンプル#3を作製した。

[0161]

こうして得られた固体電解コンデンササンプル#3の電気的特性を、実施例1 と同様の手法で評価した。

[0162]

その結果、 $120 \, \mathrm{Hz}$ での静電容量は $150 \, \mu \, \mathrm{F}$ であり、 ESR は $45 \, \mathrm{m} \, \Omega$ であった。 ESL は $1500 \, \mathrm{p} \, \mathrm{H}$ であった。

[0163]

実施例1、実施例2ならびに比較例1から、酸化アルミニウム皮膜が形成され、粗面化処理が施されているアルミニウム基体と、粗面化処理が施されていないアルミニウム基体と、銅基体とが接合されて、作製された固体電解コンデンサのサンプル#1および#2は、箔間の接合方法、電気導体の材質および使用する固体高分子化合物の種類のいかんにかかわらず、静電容量特性、ESR特性およびESL特性のいずれも良好であり、一方、比較例1にかかる固体電解コンデンサのサンプル#3にあっては、ESR特性およびESL特性が劣っており、特にESL特性が著しく劣っていることが判明した。

[0164]

本発明は、以上の実施態様および実施例に限定されることなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。



たとえば、上述した第1の実施態様においては、固体電解コンデンサ素子の両端部からそれぞれ2組のリード電極対を引き出し、また第2の実施態様においては、固体電解コンデンサ素子の四方の端部からそれぞれ1組のリード電極対を引き出しているが、これらに限定されるものではなく、固体電解コンデンサ素子の少なくとも一端部側から、少なくとも1組のリード電極対が引き出されていればよく、かかる構成によれば、互いに隣り合う陽極リード電極および陰極リード電極を流れる電流によって生ずる磁場が相殺されるから、固体電解コンデンサのESLを低減させることが可能である。

[0166]

また前記実施態様においては、リード電極対を構成する陽極リード電極および 陰極リード電極が、表面が粗面化された箔状のアルミニウム基体2の重心点を中 心として点対称の位置関係となるように配置されているが、対向する2つの端部 にそれぞれ設けられた2組のリード電極対が、その中心線を軸として線対称の位 置関係となるように配置されていても構わない。すなわち、表面が粗面化された 箔状のアルミニウム基体の対向する2つの端部に、それぞれ1組のリード電極対 が設けられている場合に、一方のリード電極対の陽極リード電極と対向する位置 に、他方のリード電極対の陽極リード電極が配置されていても構わない。

[0167]

また、前記実施態様においては、弁金属基体2、3として、アルミニウムが用いられているが、アルミニウムに代えて、アルミニウム合金、または、タンタル、チタン、ニオブ、ジルコニウムもしくはこれらの合金などによって、弁金属基体2、3を形成することもできる。

[0168]

さらに、前記実施態様においては、リード電極を構成すべき金属導体として、 りん青銅が用いられているが、りん青銅に代えて、他の銅合金、または、真鍮、 ニッケル、亜鉛、クロムもしくはこれらの合金によって、金属導体を形成するこ ともできる。

[0169]

さらに、前記実施態様においては、表面が粗面化された箔状のアルミニウム基体2と、表面が粗面化されていないアルミニウム基体3とを、超音波溶接によって、接合するとともに、表面が粗面化されていないアルミニウム基体3と、リードフレーム15の陽極リード部16とを、超音波溶接によって、接合しているが、これらの接合部の双方を、あるいは、一方を、超音波溶接に代えて、コールドウェルディング(冷間圧接)によって、接合し、接合部を形成するようにしてもよい。

[0170]

【発明の効果】

本発明によれば、表面が粗面化され、絶縁性酸化皮膜が形成された箔状の弁金属基体と、箔状の弁金属基体に、絶縁性酸化皮膜、固体高分子電解質層および導電体層が、順次、形成された固体電解コンデンサであって、インピーダンスを低減することができ、また静電容量が大きくすることが可能な固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、本発明の好ましい実施態様にかかる固体電解コンデンサ素子用電極体 の略斜視図である。

図2

図2は、図1に示した固体電解コンデンサ素子用電極体のA-A線に沿った略断面図である。

【図3】

図3は、表面が粗面化されている箔状のアルミニウム基体2のエッジ部に、酸化アルミニウム皮膜を形成する陽極酸化方法を示す略断面図である。

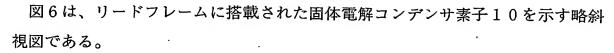
【図4】

図4は、固体電解コンデンサ素子の略断面図である。

【図5】

図5は、リードフレームの構成を示す略斜視図である。

【図6】



【図7】

図7は、ディスクリート型固体電解コンデンサの略斜視図である。

【図8】

図8は、本発明の他の好ましい実施態様にかかる固体電解コンデンサ素子の略 斜視図であって、リードフレームに搭載された状態を示す図である。

【図9】

図9は、本発明のさらに他の好ましい実施態様にかかる固体電解コンデンサ素 子用電極体の略斜視図である。

【図10】

図10は、図9に示した固体電解コンデンサ素子用電極体のB-B線に沿った略断面図である。

【図11】

図11は、表面が粗面化されている箔状のアルミニウム基体2のエッジ部に、 酸化アルミニウム皮膜を形成する陽極酸化方法を示す略断面図である。

【図12】

図12は、固体電解コンデンサ素子の略断面図である。

【図13】

図13は、リードフレームの構成を示す略斜視図である。

【図14】

図14は、リードフレームに搭載された固体電解コンデンサ素子10を示す略 斜視図である。

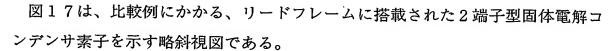
【図15】

図15は、ディスクリート型固体電解コンデンサの略斜視図である。

【図16】

図16は、本発明のさらに他の好ましい実施態様にかかる固体電解コンデンサ素子の略斜視図である。

【図17】



【図18】

図18は、比較例にかかる、ディスクリート型の2端子型固体電解コンデンサの略斜視図である。

【符号の説明】

- 1 固体電解コンデンサ素子用電極体
- 2 表面が粗面化され、酸化皮膜が形成された箔状のアルミニウム基体
- 2a, 2b, 2c, 2d 表面が粗面化され、酸化皮膜が形成された箔状のアルミニウム基体
 - 2 x 酸化アルミニウム皮膜
 - 3a, 3b, 3c, 3d 表面が粗面化されていない箔状のアルミニウム基体
 - 4 溶接接合部
 - 5 導電性接着剤
 - 7 ステンレスビーカー
 - 8 化成溶液
 - 8 x 熱硬化型レジスト
 - 9 酸化アルミニウム皮膜
- 10 固体電解コンデンサ素子
- 10a, 10b 固体電解コンデンサ素子
- 10x, 10x' 固体電解コンデンサ素子積層体
- 10y 固体電解コンデンサ素子ユニット
- 11 固体高分子電解質層
- 12 グラファイトペースト層
- 13 銀ペースト層(導電体層)
- 14 陰極電極
- 15 リードフレーム
- 15x フレーム部
- 15y 支持部

15z 中央部

16a, 16b, 16c, 16d 陽極リード部 (陽極リード電極)

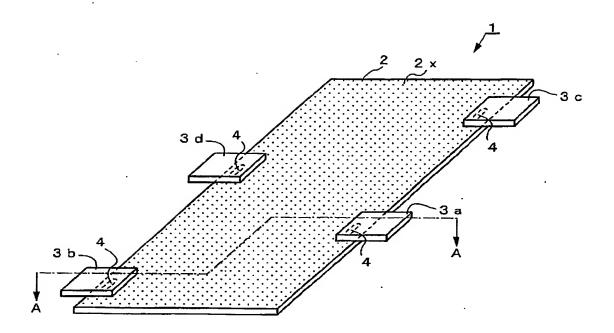
17a, 17b, 17c, 17d 陰極リード部 (陽極リード電極)

19 エポキシ樹脂(モールド樹脂)

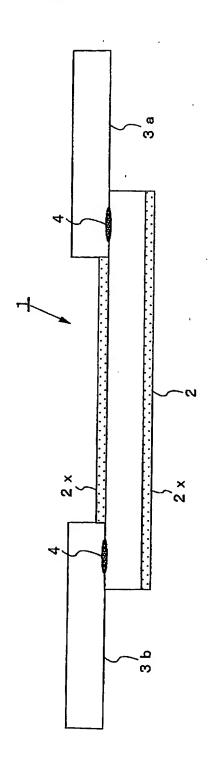


図面

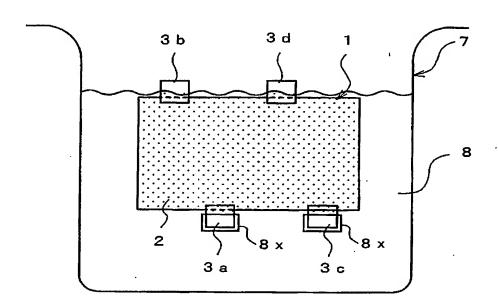
【図1】



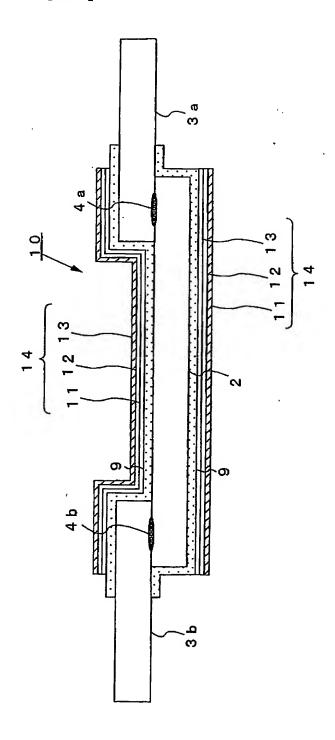




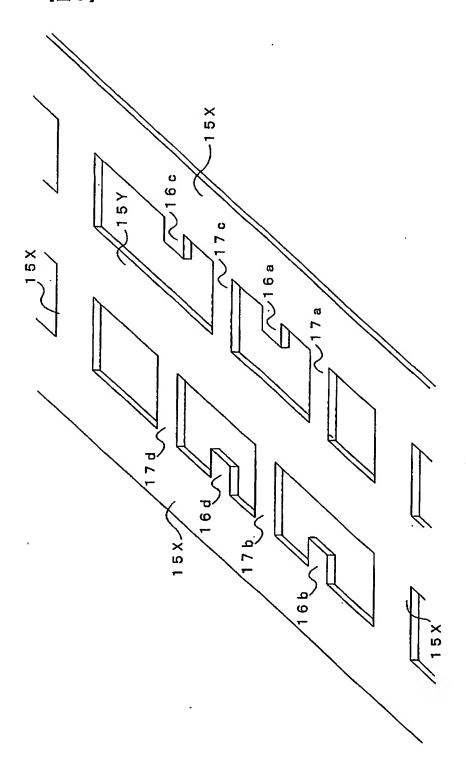
【図3】



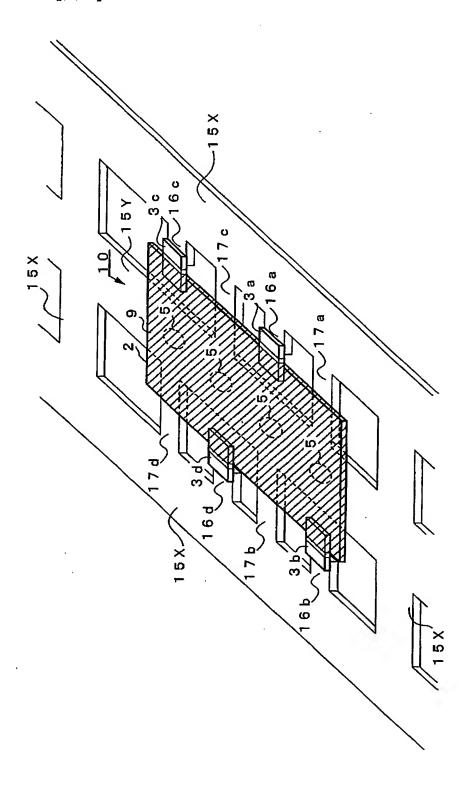




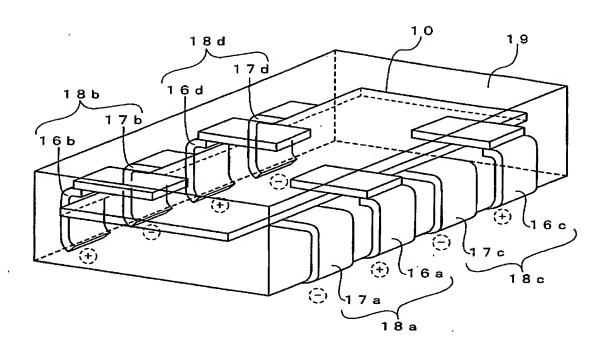




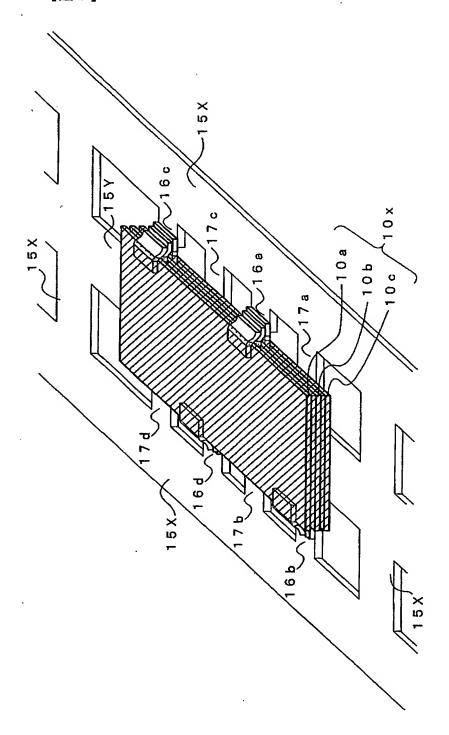




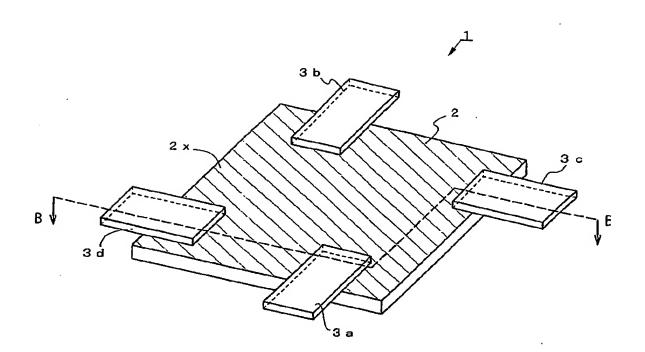




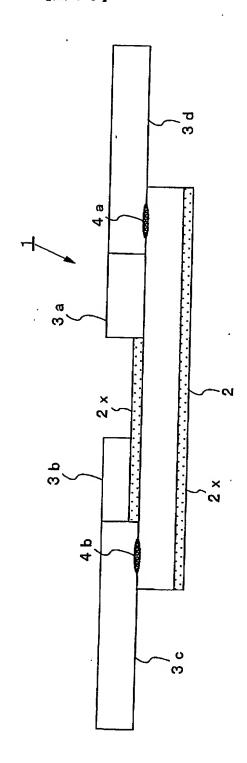






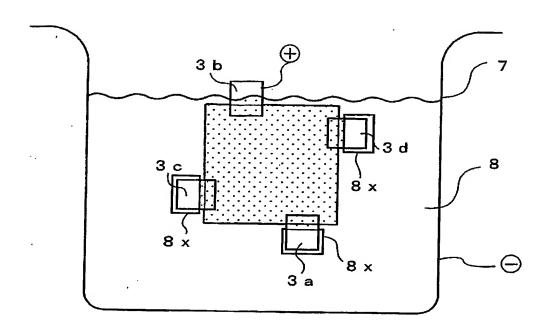




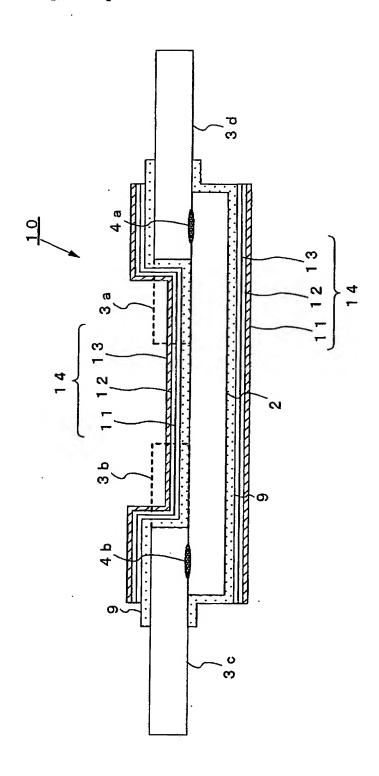




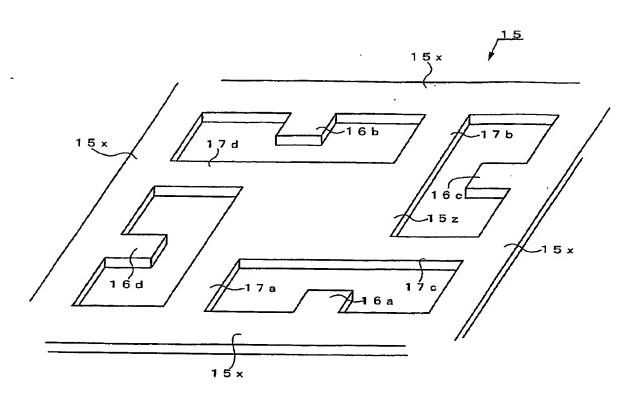
【図11】



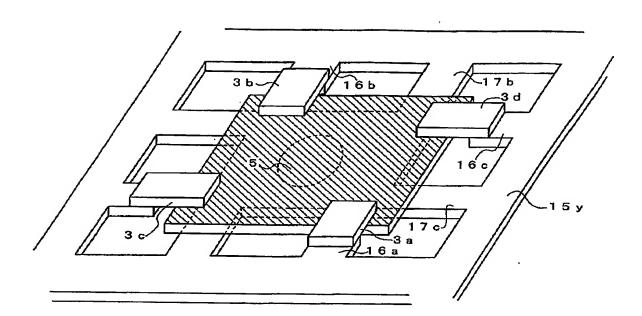




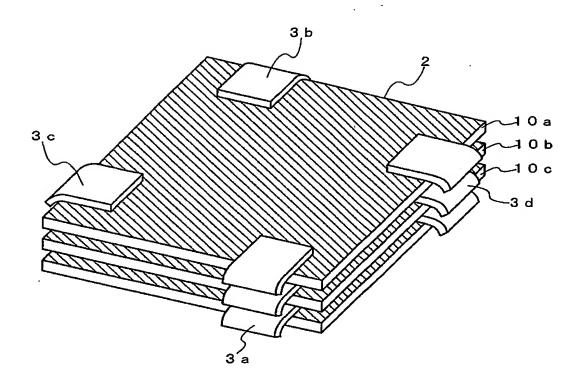






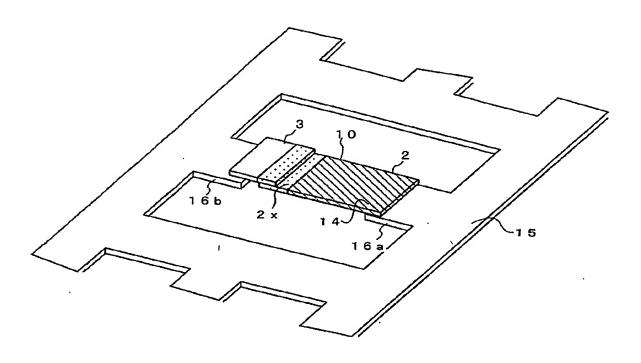




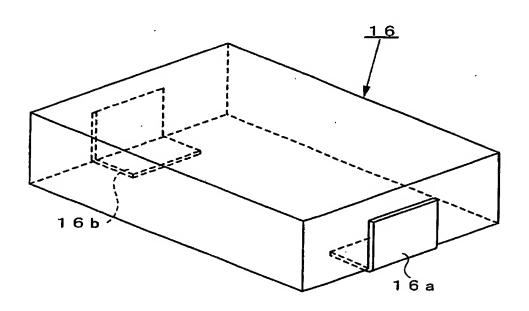




【図17】



【図18】







【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ESR、ESLを低減することができ、また高静電容量化が可能 な固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供する。

固体電解コンデンサ素子10は、表面が粗面化され、酸化アルミニウム皮膜が 形成されたアルミニウム基体2と、表面が粗面化されていないアルミニウム基体 3 a ないし3 d を備えており、アルミニウム基体2 a の表面には、固体高分子電 解質層、グラファイトペースト層および銀ペースト層からなる陰極電極14が形 成されている。固体電解コンデンサ素子10は、片側の陽極リード電極16 a ~ 16 dおよび17 a ~ 17 dからなる一対のリード電極対18 a ~ 18 dがそれ ぞれ隣接するように配置されることによって、発生する磁界が打ち消される。

【選択図】 図7



特願2002-177544

出願人履歴情報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日 [変更理由] 新規登録

> 住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 氏 名 ティーディーケイ株式会社

2. 変更年月日 2003年 5月 1日

[変更理由] 名称変更 住所変更

住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 氏 名 ティーディーケイ株式会社

3. 変更年月日 2003年 6月27日 [変更理由] 名称変更

住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏 名 TDK株式会社